

DERWENT- 1983-49895K

ACC-NO:

DERWENT- 198321

WEEK:

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Antistatic plastic film has electroconductive film -
of metal oxide, and an oxygen impermeable film
contg. as binder e.g. acrylonitrile! or vinyl! alcohol
(co)polymer

PATENT-ASSIGNEE: FUJI PHOTO FILM CO LTD[FUJF]

PRIORITY-DATA: 1981JP-0161293 (October 9, 1981)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 58062040 A	April 13, 1983	N/A	005	N/A

INT-CL (IPC): B32B007/02, C08J007/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 58062040A

BASIC-ABSTRACT:

Film has (A) an electroconductive layer composed of metal oxide
of surface resistance, not more than 10^12 and (B) a layer
of oxygen-permeating ratio, less than 20 ml/m² hr. atm. (at 20

deg.C, 40% RH0 contains optionally a filler e.g. titanium oxide, barium sulphate, a fluorescent brighter and ultraviolet ray absorbent. The polymers to compose (B) as binder include acrylonitrile, alkyl (meth)acrylate, and vinyl alcohol, pref. a copolymer of vinyl alcohol and ethylene. Formation of the film is pref carried out by extruding, coating and laminating processes. Producing of the electroconductive layer on the plastic film is pref. carried out by a metal-spattering process, under a vacuum of 0.0001-0.1. Pref. supports for transparent antistatic, are PET polycarbonate cellulose acetate, cellulose nitrate, cellulose acetate propionate, polystyrene, PVC, polyethylene and polypropylene.

TITLE- ANTISTATIC PLASTIC FILM ELECTROCONDUCTING
TERMS: FILM METAL OXIDE OXYGEN IMPERMEABLE FILM
CONTAIN BIND POLYACRYLONITRILE POLYVINYL
ALCOHOL CO POLYMER

ADDL- COPOLYMER ACRYLATE METHACRYLATE
INDEXING- POLYCARBONATE CELLULOSE ACETATE NITRATE
TERMS: POLYETHYLENE@ POLYPROPYLENE@
POLYSTYRENE PVC POLYVINYL CHLORIDE PVA

DERWENT-CLASS: A94 P73

CPI-CODES: A04-G07; A08-S04; A10-E09A; A12-S06;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0037 0206 0209 0066 0072 0229 0239 0248 0304
0759 3178 1292 1319 1462 1976 1977 1980 2209
2218 2268 2321 2450 2482 2499 2513 2551 2553
2602 3255 0374 0493 0500 2007 0241 3155 0789
2008

Multipunch Codes: 013 03- 041 046 047 050 055 056 06- 061 062 063
065 067 07& 070 072 074 075 076 09& 143 144 15-
155 157 158 163 166 169 170 171 19- 231 239 252
305 306 308 310 329 353 364 365 415 435 450 466
472 506 509 511 540 541 546 57& 688 721 013 03-
041 046 047 050 055 056 06- 061 062 063 065 067
07& 070 074 075 076 081 09& 143 144 15- 155 157
158 163 166 169 170 171 19- 231 239 252 305 306
308 310 329 353 364 365 415 435 450 466 472 506
509 511 540 541 546 57& 688 721 013 03- 041 046
047 050 055 056 06- 061 062 063 065 067 07& 070
074 075 077 081 09& 143 144 15- 155 157 158 163
166 169 170 171 19- 231 239 252 305 306 308 310
329 353 364 365 415 435 450 466 472 506 509 511
540 541 546 57& 688 721 013 03- 041 046 047 050
055 056 06- 061 062 063 065 067 07& 070 075 09&
143 144 15- 155 157 158 163 166 169 170 171 19-
231 239 244 245 252 305 306 308 310 329 353 364
365 415 435 450 466 472 506 509 511 540 541 546
57& 688 721 013 03- 034 041 046 047 050 055 056
06- 061 062 063 065 066 067 07& 070 075 09& 143
144 15- 155 157 158 163 166 169 170 171 19- 231
239 244 245 252 27& 305 306 308 310 329 353 364
365 415 435 450 466 472 506 509 511 540 541 546
57& 688 721 722

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1983-048491

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1983-089973

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—62040

⑬ Int. Cl.³
B 32 B 7/02
// C 08 J 7/04

識別記号
1 0 4

庁内整理番号
7603—4F
7415—4F

⑭ 公開 昭和58年(1983)4月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 帯電防止されたプラスチックフィルム

⑯ 特 願 昭56—161293

⑰ 出 願 昭56(1981)10月9日

⑱ 発 明 者 川口英夫

富士宮市大中里200番地富士写

真フィルム株式会社内

⑲ 発 明 者 浅沼義正

富士宮市大中里200番地富士写

真フィルム株式会社内

⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称 帯電防止されたプラスチック
フィルム

2. 特許請求の範囲

表面抵抗率が $10^{12}\Omega$ 以下の金属酸化物よりなる導電層及び酸素透過率が $20\text{ ml/m}^2\cdot\text{hr}\cdot\text{atm}$ (20°C 、 40% RH)以下の層を有することを特徴とするプラスチックフィルム。

3. 発明の詳細な説明

本発明はプラスチックフィルムの帯電防止に関するものである。更に詳しく言えばプラスチックフィルムに透明で、かつ電導性をもつ金属酸化物半導体層を付与することに関するものである。

一般にプラスチックフィルムは電気絶縁性であり表面抵抗率は、常温常湿下で $10^{15}\Omega\sim 10^{18}\Omega$ 以上である。従つて、これらのプラスチックフィルムを取扱う時、同種又は異種物質と間での接触摩擦や接触剥離の操作が入ると、静電荷を帯び塵埃を付着したり作業者に電撃を与えたり、あるいは放電を生じ、重大故障を引き起こすことがしば

しばある。

これら静電気による故障をなくす最も良い方法は、表面の電気伝導性を上げて静電荷を短時間に漏洩させてしまうことである。そのためにプラスチックフィルムの帯電防止には、無機塩を吸着性物質と共に塗布し、導電層としたり、界面活性剤や高分子電解質を含有する層を設け導電層としたりする方法が良く知られている。これらの方法はたとえば、丸茂秀雄“帯電防止剤”(特許)に詳しく記述されている。

しかしこれらのイオン性化合物を塗布して、帯電防止をする方法では、帯電防止性能に、湿度依存性がある。すなわち塗布層の導電性は湿度が低くなると減少し、目的とする帯電防止性を果さなくなる。

これらの欠点を改良するものとして、プラスチックフィルムの表面に金属酸化物の層を蒸着して導電性を付与する方がある。例えば、米国特許第3,874,879号、同第3,874,878号、同第3,801,325号、特開昭50-1

4/323などには写真用支持体あるいはプラスチックフィルム等の帯電防止のために金属酸化物の蒸着膜を使用する技術が開示されている。

しかしながらこれらの特許明細書からもわかるように、完全に酸化された金属酸化物は導電性がなくなるため、非化学量論的な酸化状態で導電性のある状態にしている。そのため導電性の蒸着膜は空気中にさらされ長時間経時すると、次第に酸化状態が進み導電性は減少していく。又、この酸素欠陥酸化物はハロゲン化銀写真材料などと接触すると、接触している感光材料を還元し、悪影響を及ぼすことがしばしばある。

これを防ぐため、導電性状態の金属酸化物の上に更に保護層を蒸着する方法などがとられるが、この方法では工程が複雑となりコスト高にもなる。

本発明の第1の目的は、帯電防止されたプラスチックフィルムを提供することである。

本発明の第2の目的は、低湿時においても帯電防止性のすぐれたプラスチックフィルムを提供することである。

40%RH)以下になるような厚さにすればよい訳であるが、好ましくは、0.5~100μm毎に1~50μmであることが望ましい。

本発明の酸素不透過層は、バインダーとしてのポリマーの他に、必要により、酸化チタン、硫酸バリウムの如きフィラー、蛍光増白剤、紫外線吸収剤を含有することができる。酸化チタン及び硫酸バリウムの如きフィラーを含有する時はバインダーに対して30重量%以下であることが好ましい。

本発明の酸素不透過層を構成するバインダーとしてのポリマーは、アクリロニトリル、アクリル酸アルキルエステル(例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなど)、メタクリル酸アルキルエステル(例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなど)、メタクリロニトリル、アルキルビニルエステル(例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルエチルブタレート、ビニルフエニルアセテートなど)、アルキルビニルエーテル(例えばメチルビ

本発明の第3の目的は、安価で透明性のすぐれた帯電防止フィルムを提供することである。

本発明の第4の目的は、経時による変化のない帯電防止性を有するプラスチックフィルムを提供することである。

本発明のこれらの目的は、透明性のある金属酸化物導電膜の上に酸素透過率が $20 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atom}$ (20°C 40%RH)以下の膜を付与することによって達せられることがわかった。

酸素透過率の低い塗膜(以下、「酸素不透過層」と記す)を設ける事により金属酸化物の導電膜層の酸化が更に進むことを防ぎ、導電性の経時変化を防ぐことができることがわかった。

本発明の酸素不透過層の酸素透過率は、 $20 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atom}$ (20°C 40%RH)以下により目的が達せられるが、好ましくは $2 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atom}$ (20°C 40%RH)以下である。

本発明の酸素不透過層の厚さに特に制限はなく、酸素透過率が $20 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atom}$ (20°C

ニルエーテル、ブチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテルなど)、ビニルアルコール、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ素化ビニル、スチレン、酢酸ビニル等のホモポリマー及びコポリマー(コモノマーとしては上記の他にエチレン、プロピレン)、酢酸セルロース(例えばジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース)、ポリエステル(例えばポリエチレンテレフタレート)、フッ素樹脂、ポリアミド(ナイロン)、ポリカーボネート、ポリサツカライド、ポリラン及びセロファン等を挙げることが出来るがこれらに限定されるものではない。

これらのポリマーの内、本発明に特に好ましく用いられるのは、ビニルアルコールのホモポリマー及びコポリマーである。

特に好ましいのは、ビニルアルコールとエチレンのコポリマーであり、例えばエパール(クラレ(株)製)なる商品名で市販されている。

本発明に於て、酸素不透過層を設ける方法に特に制限はなく、通常、ポリマーの皮膜を形成する

のに用いられる方法を用いることができる。

例えば溶融押出し法（エクストルージョン法）、コーティング法、及びラミネート法を挙げることが出来る。

溶融押出し法としては、融解したポリマーを押出し機の先端の線状のスリットを有するダイス（T-ダイ）からフィルム状に押出すことにより、支持体上に酸素不透過層を設ける方法が有利である。コーティング法としては、ポリマーを水又は有機溶剤に溶解し、これを導電層上に均一に塗布し熱風で乾燥する方法と、ポリマーのエマルジョンを塗布・乾燥する方法がある。

本発明に於て、酸素不透過層は、プラスチックフィルムに設けた導電層上に直接設けてもよいし、該導電性層上に別の機能の層を設け、その上に設けてもよい。

プラスチックフィルム上へ導電層を設けるには、特に制限はないが、たとえば特開昭50-157467、同50-141323、米国特許第3864132号等に記載の方法により蒸着層を設け

1,000オングストロームであることが好ましいが特に50〜500オングストロームであることが好ましい。

本発明の透明帯電防止性フィルムの支持体としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、セルロースアセテート、セルロースナイトレート、セルロースアセテートプロピオネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが使用しうる。

支持体の厚さに特に制限はないが、10〜300 μ m、特に30〜200 μ mであることが好ましい。

本発明の導電層及び酸素不透過層を有するプラスチックフィルムは、ハロゲン化銀写真感光材料用支持体、電子写真用支持体、オーバーヘッドプロジェクター用フィルム支持体として用いうる。

本発明のプラスチックフィルムをハロゲン化銀写真感光材料用支持体として用いる場合について述べる。

ればよい。などに記載されている方法で行えばよい。一般には、支持体となるプラスチックフィルムに直接あるいは表面処理して、金属を単独もしくは組合せて高真空下（たとえば 10^{-4} torr〜 10^{-1} torr）で間接抵抗加熱法あるいは電子ビーム加熱法により蒸発させ、その蒸気を支持体表面に凝縮させて、金属又は金属酸化物の蒸着膜を支持体表面に形成させる。次いでこの膜を強制酸化させる。この強制酸化処理法としては、減圧下（たとえば、真空度10 torr〜 10^{-3} torr）、あるいは酸素置換された減圧下（たとえば、真空度10 torr〜 10^{-3} torr）でのグロー放電；無電極放電及び大気圧下での陽極酸化、有機酸化剤による酸化などがある。

この蒸着層の電気抵抗値としては、帯電防止の目的から表面抵抗率で $10^{12}\Omega$ 以下にする必要があり、特に $10^{10}\Omega$ 以下であることが好ましい。

本発明に於る導電層は、酸化により更に導電性が減少し、光学濃度が低下しうる層である。導電層の厚さは、光学濃度を上げないために、10〜

例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に蒸着法により導電層を設け、その上に酸素不透過層を設けた後、さらにハロゲン化銀乳剤層、中間層、表面保護層等の写真層を設ける。

又、1つの例は、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に上記の如く、導電層及び酸素不透過層を設け、反対側の面に下塗層を介して写真層を設ける。

写真層を構成する各種素材、例えば親水性コロイドバインダー、ハロゲン化銀粒子、カブリ防止剤、増感剤、カラーカプラー、界面活性剤、硬膜剤、分光増感剤等についても特に制限はなく、リサーチディスクロージャー誌（Research Disclosure）第170巻21〜29頁（1978年12月）の記載を参考にすることが出来る。

以下に実施例を挙げて説明するが本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを、真空度 2×10^{-3} torrの酸素雰囲気

気中のグロー放電（放電出力500W、5秒間）により表面活性化処理をし、引続いて同一真空槽内にてチタンを50Åの厚さに蒸着（蒸着源温度を1750°C、真空度 2×10^{-5} torr）した。

更に同一真空槽内にて、酸素雰囲気中のグロー放電（真空度 5×10^{-2} torr、放電出力500W、処理時間10秒）により強制酸化し、酸化チタン薄膜とした。この時の酸化チタン薄膜の光学濃度は0.05であり薄膜の表面抵抗率 $7 \times 10^5 \Omega$ であつた。

こうして得られたフィルムの蒸着面にエパール（クラレ製の商品名）28を水30cc、メタノール30cc、プロパノール50ccの混合溶剤に溶解し、乾燥塗布量が1μmなるように塗布し、乾燥した。

酸化チタン蒸着のみの試料（A）と酸化チタン蒸着後エパールを塗布した試料（B）とを温度40°C、相対湿度50%RHの雰囲気中で強制経時試験を行い表面抵抗率の変化をしらべた。結果

3であり薄膜の表面抵抗率は、 $5 \times 10^4 \Omega$ であつた。

この蒸着層に、エパール28を水30cc、メタノール20cc、プロパノール50ccの混合溶剤に溶解し、乾燥塗布厚が0.5μmなるように塗布し、乾燥した。

蒸着面と反対面にはセラテン下塗をし、更に間接X-レイ用ハロゲン化銀写真乳剤を塗布し、感光性写真フィルムとした。このフィルムのエパール面に電極をあて表面抵抗率を測定した結果 $3 \times 10^5 \Omega$ であつた。これを25°C、65%RHの雰囲気中へ2ヶ月放置しておき、再度表面抵抗率を測定した結果、何ら変化はみられなかつた。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

は次の表の通りであり、エパールを塗布したものは表面抵抗率の変化が小さいことがわかる。

経時 試験 材料	0	3日	7日	30日
A	$7 \times 10^5 \Omega$	$4 \times 10^6 \Omega$	$9 \times 10^6 \Omega$	$8 \times 10^7 \Omega$
B	$7 \times 10^5 \Omega$	$8 \times 10^5 \Omega$	$2 \times 10^6 \Omega$	$4 \times 10^6 \Omega$

実施例2

厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルム支持体表面を、真空度 5×10^{-2} torrの酸素雰囲気中のグロー放電（放電出力760W、1秒間）により表面活性化処理を施し引続いて、同一真空槽内にてスズを真空度 5×10^{-4} torrの酸素雰囲気中で蒸着（蒸着源温度1270°C、膜厚80Å）せしめた。更に同一真空槽内にて、酸素雰囲気中のグロー放電（真空度 5×10^{-2} torr、放電出力500W、放電時間24秒）により強制酸化せしめ酸化スズの薄膜を形成させた。

この時の酸化スズ蒸着薄膜の光学濃度は0.0

手続補正書（方式）

昭和57年 3月16日

特許庁長官 島田 春樹 殿

1. 事件の表示 昭和56年 特願第161293号
2. 発明の名称 帯電防止されたプラスチックフィルム
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名 称 (520)富士写真フィルム株式会社
代表者 大 西 寛



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番地
富士写真フィルム株式会社
電話 (406) 2537



4 補正指令書の日付 昭和56年2月4日

5 補正の対象 明細書

6 補正の内容

明細書の淨書(内容に変更なし)を提出致します。